

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
 C 08 L 23/06  
 C 08 J 5/18  
 //(C 08 L 23/06  
 53:02)

識別記号

LCN  
 CES

庁内整理番号

6609-4J  
 8115-4F

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 バッグインボックス用フィルム

⑮ 特 願 昭61-21797

⑯ 出 願 昭61(1986)2月3日

⑰ 発 明 者 川 瀬 三 樹 夫 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内  
 ⑱ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 長谷 正久

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

バッグインボックス用フィルム

## 2. 特許請求の範囲

直鎖状低密度ポリエチレン70～95重量%と、一般式  $A-(B-A)_n$  (ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロック、nは1～5の整数である。)で表わされるブロック共重合体の水素添加誘導体30～50重量%との組成物からなるバッグインボックス用フィルム。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ)産業上の利用分野

本発明は、耐熱性と耐ピンホール性に優れたバッグインボックス用フィルムに関する。

## (ロ)従来の技術

従来より、液体輸送用のワンウェイ容器として、段ボール箱を外装とし、ポリオレフィン等熱可塑性合成樹脂の容器、フィルム袋を内装とした、所

謂バッグインボックスは、段ボール箱の持つ強度、剛性や軽量性、印刷適性等と、熱可塑性合成樹脂の持つ耐水性、耐薬品性、ガスバリア性等とが組み合わされた合理的な容器として、従前の金属缶やガラス瓶等に代つて多く用いられている。

このバッグインボックスの内装がフィルム袋である場合には、特に液体内容物において、フィルム袋は、輸送時の連続した不規則振動により、屈曲変形させられ、さらに、その変形によつて外装段ボールに擦られ、また、内袋が多重の場合には相互に擦られるという、ピンホール、亀裂の発生し易い条件下で使用されることから、特に耐ピンホール性に優れたフィルムを用いることが不可欠である。

一方、近年、果汁飲料、液体調味料、食用酢等のフィルム袋への充填において、70～90℃程度の高温充填が増加してきており、内袋フィルムとしては、前述の耐ピンホール性はもとより、それら高温充填に耐え得る耐熱性も求められている。しかしながら、内袋として従来より用いられて

いるエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂フィルムは、前述の耐ピンホール性には優れるものの、高温充填時の変形が大きく耐熱性を満足し得るものではない。また、ポリエチレン、ポリプロピレン等の他のポリオレフィン樹脂フィルムは、耐熱性は満足するものの、耐ピンホール性に劣るという致命的欠陥があり、さらに、それらに柔軟性を付し耐ピンホール性を改良すべくエチレン-プロピレン共重合体ゴム等を混合することも考えられるが、それと耐熱性と耐ピンホール性の両者を同時に満足することは困難であり、また、ヒートシール性が不良になるという新たな問題も発生する。

本発明が解決しようとする問題点

本発明は、パグインボックス用フィルムにおける前述の問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、耐熱性と耐ピンホール性に優れたパグインボックス用フィルムを提供することにある。

問題点を解決するための手段

性、結晶化特性、固体物性、延伸特性において異なつた性能を有するものである。

本発明においては、この直鎖状低密度ポリエチレンは、密度が $0.910 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.916 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ で、MFRが $0.1 \sim 5 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ g/10分}$ の範囲に含まれるものがよい。直鎖状低密度ポリエチレンの密度が $0.910 \text{ g/cm}^3$ 未満になるとフィルムの耐熱性が悪化し、 $0.940 \text{ g/cm}^3$ を越えると耐ピンホール性が損われる。また、MFRが $0.1 \text{ g/10分}$ 未満になるとフィルムをダイ間隙より溶融押出しする際、異常流動が発生し均一なフィルムが得られなくなり、 $5 \text{ g/10分}$ を越えるとフィルムの成膜安定性が悪化すると共に、機械的強度の劣るものとなる。

また、本発明におけるブロック共重合体の水素添加誘導体とは、重合体ブロックAを構成する単量体のモノビニル置換芳香族炭化水素がスチレンであるのが好ましく、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンその他の低級アルキル置換スチレン、

本発明のパグインボックス用フィルムは、直鎖状低密度ポリエチレン $70 \sim 95$ 重量%と、一般式 $\text{-(B-A)}_n$ （ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロック、 $n$ は $1 \sim 5$ の整数である。）で表わされるブロック共重合体の水素添加誘導体 $30 \sim 5$ 重量%との組成物からなる。

ここで、直鎖状低密度ポリエチレンとは、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等、 $C_3 \sim C_8$ の分子骨格である $\alpha$ -オレフィンを $1 \sim 20$ 重量%含有するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体で、遷移金属化合物と有機金属化合物とを組合せた触媒を用いてイオン反応によりエチレンと $C_3 \sim C_8$ の分子骨格である $\alpha$ -オレフィンを1つ以上含んで共重合させて生成される樹脂であり、一般的に知られている酸素ラジカルを開始剤とし高圧力下でラジカル反応によりエチレンを重合させて生成される分岐状低密度ポリエチレンとは、分子構造、溶融特

性、結晶化特性、固体物性、延伸特性において異なつた性能を有するものである。また、重合体ブロックBにおける共役ジエン単量体はブタジエンあるいはイソブレンが好ましく、また、両者の混合物でもよく、重合体ブロックBを形成するためにブタジエンが単一の共役ジエン単量体として用いられる場合には、ブロック共重合体が水素添加されて二重結合が飽和された後にエラストマー性を保持しているために、ポリブタジエンブロックにおけるマイクロ構造中1,2-マイクロ構造が $20 \sim 50\%$ となる重合条件が採用されていることが好ましく、より好ましくは1,2-マイクロ構造が $35 \sim 45\%$ のものである。また、ブロック共重合体中の重合体ブロックAの重量平均分子量は $5,000 \sim 125,000$ 、重合体ブロックBのそれは $15,000 \sim 250,000$ の範囲にあることが好ましい。

これらのブロック共重合体の製造方法としては、数多くの方法が提案されている。代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報に記載された方法があつて、リチウム触媒またはチ

ーグラ型触媒を用いて不活性溶媒中でブロック共重合を行なわせる。

これらのブロック共重合体の水素添加処理は、例えば特公昭42-8704号、同43-6636号あるいは同46-20814号等の各公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に行なわれる。この水素添加では、重合体ブロックB中のオレフィン型二重結合の少なくとも50%、好ましくは80%以上が水素添加され、重合体ブロックA中の不飽和結合の25%以下が水素添加される。このような水素添加されたブロック共重合体の一つとして、シエルケミカル社より「KRATON-G」という商品名で市販されているものがある。

本発明における組成物は、前記直鎖状低密度ポリエチレンが70~95重量%、好ましくは80~90重量%と、前記ブロック共重合体の水素添加誘導体が30~5重量%、好ましくは20~10重量%とからなる。前記ブロック共重合体の水素添加誘導体が5重量%未満では、組成物フィルム

体(シエルケミカル社製、「KRATON-G1652」)15重量%との組成物を、口径65mm、L/D26の押出機を用いて、ダイス温度230℃でインフレーション成形することにより、厚み80μのフィルムを製造した。

得られたフィルムから打ち抜いた210mm×290mmのサンプルを、ゲルボフレックステスターを用いて室温にて4000回の屈曲を繰り返した後、フィルムに発生したピンホール数を数えることにより、耐ピンホール性を評価した。

さらに、径575mm×横570mmの大きさのフィルム袋を作製してそれを二重袋とし、85℃の温水を充填、ヒートシールした後、286mm×286mm×270mmの段ボール箱に入れ、1G/振幅1インチの上下水平振動を1時間繰り返すことにより振動試験を実施し、液漏れの有無、二重袋間の密着の有無、および寸法の変化を観察した。

結果を表に示す。

#### 実施例2

エチレン-ブテン-1共重合体と水添ブロック

の耐ピンホール性が劣り、30重量%を越えると、組成物フィルムの熱収縮が大きくなって変形が著しくなるのみならず、膜厚均一性に欠け、耐ブロッキング性が劣るフィルムしか得られなくなる。

以上の組成物からなる本発明のバックインボックス用フィルムは、組成物を公知のTダイ成形、インフレーション成形等でフィルム成形することにより得られる。また、その際、本発明フィルムとポリプロピレン、ポリアミド等の他材料フィルムとを公知の方法で積層して複合化することも可能である。

本発明のフィルムの厚みは、単層とする場合には、通常50~90μであり、他材料フィルムと積層する場合にそれ以下とすることも可能である。

#### 実施例

##### 実施例1

エチレン-ブテン-1共重合体(ブテン-1含有量7重量%、密度0.921g/cm<sup>3</sup>、MFR0.35g/10分)85重量%と水添ブロック共重合

体の組成比を、各々、75重量%、25重量%とした外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造し、評価した。

##### 実施例3

エチレン-ブテン-1共重合体と水添ブロック共重合体の組成比を、各々、95重量%、5重量%とした外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造し、評価した。

##### 実施例4

エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体(4-メチルペンテン-1含有量3重量%、密度0.920g/cm<sup>3</sup>、MFR0.5g/10分)90重量%と、実施例1で用いたと同じ水添ブロック共重合体10重量%との組成物を用いた外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造し、評価した。

##### 比較例1

実施例1で用いたと同じエチレン-ブテン-1共重合体のみを用いた外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造し、評価した。

##### 比較例2

エチレン-ブテン-1共重合体と水添ブロック共重合体の組成比を、各々、60重量%、40重量%とした外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造し、評価した。

#### 比較例3

高密度ポリエチレン(密度0.952g/cm<sup>3</sup>、MFR0.35g/10分)65重量%と、実施例1で用いたと同じ水添ブロック共重合体35重量%との組成物を用いた外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造し、評価した。

#### 比較例4

実施例1で用いたと同じエチレン-ブテン-1共重合体70重量%とエチレン-プロピレン共重合体ゴム(プロピレン含有量26重量%)30重量%との組成物を用いた外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造し、評価した。

#### 比較例5

実施例1で用いたと同じエチレン-ブテン-1共重合体90重量%とエチレン-プロピレン共重合体ゴム(プロピレン含有量26重量%)10重量%

量との組成物を用いた外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造し、評価した。

#### 比較例6

実施例1で用いたと同じエチレン-ブテン-1共重合体85重量%と、エチレン-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル含有量15重量%、密度0.940g/cm<sup>3</sup>、MFR0.5g/10分)15重量%との組成物を用いた外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造し、評価した。

#### 比較例7

比較例6で用いたと同じエチレン-酢酸ビニル共重合体のみを用いた外は、実施例1と同様にしてフィルムを製造し、評価した。

(以下余白)

	フィルムの 屈曲試験結果	バッグインボックスの振動試験結果		
	発生ピン ホール数	液漏れの 有 無	袋間密着 の 有 無	寸法(縦×横) mm×mm
実施例 1	0	無	無	570×565
" 2	0	無	無	565×565
" 3	1.7	無	無	570×570
" 4	0	無	無	570×565
比較例 1	8.3	有	無	570×570
" 2	0	無	有	560×565
" 3	5.0	有	無	565×565
" 4	0.7	有 (ノール面) 剥離	有	560×565
" 5	2.6	有	無	570×570
" 6	5.0	有	有	560×575
" 7	0.3	無	有	510×580

#### 発明の効果

本発明のバッグインボックス用フィルムは、耐ピンホール性に優れるので、バッグインボックスの内袋として使用するにおいて液漏れの発生がなく、さらに、耐熱性に優れるので、内容物の高温充填が可能である等の効果を奏するものである。

特許出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 古 川 秀 利

(ほか1名)